

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta materiálově-technologická

Katedra materiálového inženýrství



Bakalářská práce

EBSD analýza mikrostruktury CP-Ti-4 pro dentální implantáty

EBSD analysis of microstructure of CP-Ti-4 for dental implants

Zadání bakalářské práce

Student:

Jakub Adámek

Studijní program:

B3923 Materiálové inženýrství

Studijní obor:

3911R036 Progresivní technické materiály

Téma:

EBSD analýza mikrostruktury CP-Ti-4 pro dentální implantáty
EBSD analysis of microstructure of CP-Ti-4 for dental implants

Jazyk vypracování:

čeština

Zásady pro vypracování:

1. Teoretická část:

- CP-Ti v dentální medicíně : biokompatibilita, složení, struktura a vlastnosti;
- Metoda ECAP pro přípravu ultrajemnozrných materiálů;
- Technika EBSD pro analýzu struktury UFG materiálů.

2. Experimentální část:

- Základní charakteristiky experimentálního materiálu;
- Proveďte přípravu vzorků CP-Ti-4 pomocí kombinace mechanického leštění a iontového doleštění;
- Stanovte velikost zrna a základní mikrotexturní parametry vzorků pomocí EBSD;

3. Diskuze získaných výsledků.

4. Závěry.

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] VALIEV R.Z., ISLAMGALIEV R.K., ALEXANDROV I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, Progress in Materials Science, Vol. 45, 2000, s. 103-189.
[2] ENGLER, Olaf, RANDLE Valerie. Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture, and orientation mapping. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4200-6365-3.
[3] PRASAD, S., M. EHRENSBERGER, M. P. GIBSON, H. KIM, E. A. MONACO JR. Biomaterial properties of titanium in dentistry, Journal of Oral Biosciences, Vol. 57, 2015. s. 192-199.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Anastasia Volodarskaja, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2018

Datum odevzdání: 30.04.2019

prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|--|
| 1. Titulní list | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání BP | 7. Obsah BP |
| 3. Zásady pro vypracování BP | 8. Textová část BP |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Seznam použité literatury |
| 5. Prohlášení zástupce spolupracující právnické nebo fyzické osoby | 10. Přílohy |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP.

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP.

ad 5) V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 7) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 8) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 9) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta materiálově - technologická
Katedra

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*


dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia Fakulty materiálově – technologické, Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2018/2019.

Ostrava 12. 11. 2018


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
Děkanka Fakulty materiálově – technologické
VŠB-TU Ostrava

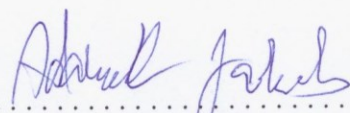
PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на ве́домі, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ве́домі, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 30.4.2019.....


.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá analýzou struktury komerčně čistého titanu (CP Ti) třídy 4 (G4) připraveného metodou úhlového kanálového protlačování (ECAP). Teoretická část práce se zabývá obecnými vlastnostmi titanu s důrazem na jeho aplikace v dentální medicíně a následně srovnává CP Ti G4 s jinými třídami titanu. V práci je také popsána samotná metoda ECAP a její vliv na výslednou mikrostrukturu materiálů. Další část se potom zabývá metodou difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD). Jsou zde popsány základy interakce elektronů se vzorkem, princip difrakce elektronů a vznik Kikuchiho linií. Následně je stručně uveden princip indexace difrakčních obrazců a možné výstupy EBSD metody. V experimentální části byl zkoumán vzorek CP Ti G4 po ECAP zpracování ve firmě Nanomet Ltd. pomocí světelné mikroskopie a EBSD metody.

Klíčová slova: komerčně čistý titan Grade 4, ECAP, EBSD, mapa inverzního pólového obrazce.

Abstract

This bachelor thesis deals with the analysis of microstructure of commercially pure titanium (CP Ti) grade 4 (G4) processed by Equal Channel Angular Pressing (ECAP). The theoretical part deals with characteristics of titanium in general, with the emphasis on its applications in dental medicine, and subsequent comparison of CP Ti G4 with other titanium grades. In thesis there is also described ECAP method itself and its impact on the final microstructure of materials. Next part then deals with the electron backscattered diffraction method (EBSD). There are described basis of electron interactions with specimen, the principle of electron diffraction and the formation of Kikuchi lines. Afterwards there is briefly given the principle of indexing diffraction patterns and possible outputs of EBSD method. In the experimental part the specimen CP Ti G4 processed by ECAP technology in the Nanomet Ltd. was examined with light microscopy and EBSD technique as well.

Key words: commercially pure titanium Grade 4, ECAP, EBSD, inverse pole figure map.

Poděkování

Rád bych poděkoval mé vedoucí Ing. Anastasii Volodarskej, Ph.D. za ochotu a její názory při vypracovávání bakalářské práce.

Obsah

Seznam zkratk a symbolů	3
1 Úvod.....	4
2 Komerčně čistý titan.....	5
2.1 Biomateriály v dentální medicíně	5
2.2 Biokompatibilní vlastnosti titanu v zubním lékařství	6
2.3 Vlastnosti titanu	6
2.4 Pasivace titanu	7
2.5 Třídy komerčně čistého titanu	8
2.6 Srovnání tříd G2, G4 a G5	8
3 ECAP – Úhlové kanálové protlačování	10
3.1 Příprava ultrajemnozrnných materiálů.....	10
3.2 Princip metody ECAP.....	11
3.3 Vliv protlačovacích úhlů na vlastnosti a mikrostrukturu.....	12
3.4 Vliv rychlosti protlačování a teploty na vlastnosti a mikrostrukturu.....	12
3.5 Vlastnosti CP Ti Grade 4 připraveného metodou ECAP.....	13
3.6 Mechanické vlastnosti CP Ti	14
4 EBSD – Difrakce zpětně odražených elektronů.....	15
4.1 Interakce primárního elektronového svazku se vzorkem.....	15
4.2 Zpětně odražené elektrony	16
4.3 Difrakce zpětně odražených elektronů v SEM	16
4.4 Krystalografická orientace	16
4.5 Úvod do metody EBSD	17
4.6 Kikuchiho linie	18
4.7 Vyhodnocení difraktogramů	19
4.8 Vyhodnocení dat z EBSD analýzy.....	20
4.8.1 Úvod do mapování	21
4.8.2 Pólové obrazce.....	21
4.8.3 Mapa inverzního pólového obrazce.....	22
4.8.4 Další aplikace EBSD	23
5 Experiment – mikrostruktura CP Ti Grade 4	24
5.1 Příprava a analýza vzorků pomocí světelné mikroskopie.....	24
5.2 Příprava a analýza vzorků pomocí EBSD.....	26
5.2.1 Vyhodnocení mikrostruktury z EBSD.....	26

5.2.2	Základní pojmy	26
5.2.3	Povrch a kvalita vzorku pro EBSD analýzu	27
5.2.4	Mapa inverzního pólového obrazce.....	28
5.2.5	Mapa velikosti zrna	30
6	Závěr.....	34
7	Použitá literatura	35

Seznam zkratek a symbolů

Zkratka	Význam
a_1, a_2, a_3, c	základní parametry v hexagonální krystalové soustavě
ASTM	americká technická norma (American Society for Testing and Materials)
BSE	zpětně odražené elektrony (Backscattered Electrons)
CI	index spolehlivosti (Confidence Index)
CP Ti	komerčně čistý titan (Commercially Pure Titanium)
d	velikost zrna, [nm]
d_{hkl}	mezirovinná vzdálenost, [nm]
EBSD	difrakce zpětně odražených elektronů (Electron Backscatter Diffraction)
ECAP	úhlové kanálové protlačování (Equal-Channel Angular Pressing)
ECAP-C	úhlové kanálové protlačování při $\phi = 120^\circ$
EDS	energieově disperzní analýza (Energy Dispersive Spectroscopy)
G	třída (Grade)
HCP	hexagonální těsně uspořádaná struktura (Hexagonal Close Packed)
HV	tvrdost podle Vickerse
IPF	inverzního pólový obrazec (Inverse Pole Figure)
k	stříhové napětí pro uvolnění dislokací
LD	směr protlačování (Loading Direction)
n	řád reflexe
ND	normálový směr (Normal Direction)
PC	souřadnice středu difraktogramu (Pattern Center)
PF	pólový obrazec (Pole Figure)
RD	směr válcování (Rolling Direction)
RGB	barevný model
RPM	otáčky za minutu (Rotations per Minute)
SE	sekundární elektrony (Secondary Electrons)
SEM	skenovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
SPD	extrémní plastická deformace (Severe Plastic Deformation)
TD	příčný směr (Transverse Direction)
WDS	vlnově disperzní analýza (Wavelength Dispersive Spectroscopy)
x, y	kartézské souřadnice
ε	deformace, [-]
ϑ	úhel mezi průvodičem a souřadnou osou x
ϑ_B	úhel dopadu (odrazu)
λ	vlnová délka, [nm]
ρ	euklidovská vzdálenost přímky v rovině x, y
σ_0	kritické skluzové napětí, [MPa]
σ_y	mez kluzu, [MPa]
Φ	úhel, který svírají mezi sebou kanály zápustky
$\varphi_1, \Phi, \varphi_2$	trojice Eulerových úhlů
ψ	úhel vnějšího zakřivení kanálu zápustky

1 Úvod

V oboru materiálového inženýrství se studují různé druhy materiálů, jejich struktura, vlastnosti, zařazení a aplikace v praxi. Jedním z nich je titan. Podle výsledků studií titanu bylo zjištěno, že jej pro jeho vlastnosti lze úspěšně používat v lékařství, například v dentální medicíně z důvodu jeho biokompatibility.

Tato bakalářská práce se v první části zabývá komerčně čistým titanem, jeho vlastnostmi a dentálním aplikacím. Značná část je také věnována přípravě ultrajemnozrných materiálů metodou úhlového kanálového protlačování (angl. Equal Channel Angular Pressing, zkráceně ECAP). Abychom dokázali charakterizovat mikrostrukturu ultrajemnozrných materiálů, musí být použita vhodná technika.

V druhé části bakalářské práce je naznačen základní princip jedné z mikroskopických technik ke zkoumání struktury titanu. Jedná se o využití metody difrakce zpětně odražených elektronů (angl. Electron Backscattered Diffraction Technique, zkráceně EBSD). Tento výzkum zaměřený na mikrostrukturu titanu je obzvlášť užitečný, jelikož může zkoumat například velikost zrn a jejich orientaci.

V části experimentální je poté provedena mikrostrukturní analýza vzorku komerčně čistého titanu připraveného metodou ECAP. Po uvedení do problematiky přípravy vzorků jsou zde uvedeny výsledky analýzy pomocí světelné mikroskopie. Byly využity základní metody EBSD techniky a její výstupy v grafické podobě orientační mapy – mapy inverzního pólového obrazce. Nakonec je zde zpracována mapa velikosti zrna.

2 Komerčně čistý titan

Komerčně čistý titan (angl. Commercially Pure Titanium, zkráceně CP Ti) a titanové slitiny nacházejí uplatnění v zubním lékařství nebo v ortopedii již mnoho let. Tyto materiály se začaly používat převážně kvůli jejich vynikajícím materiálovým vlastnostem, ale i kvůli biokompatibilitě v dutině ústní. CP Ti vyniká taky cenou, která je mnohem příznivější než cena u čistého titanu.

2.1 Biomateriály v dentální medicíně

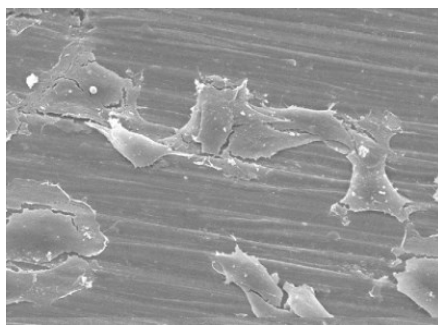
Biomateriály jsou materiály, které mohou být použity do živého organismu, například k nahrazení kostí, zubů, kloubů nebo jiných částí lidských orgánů jako jsou například cévy nebo chlopně. Staly se důležitou součástí lidského života. I když je těchto materiálů mnoho, od keramiky nebo plastů po různé kovové kompozity, důležitou roli hraje právě titan připravený metodou extrémní plastické deformace (angl. Severe Plastic Deformation, zkráceně SPD).

V současnosti se například v USA implantuje přes jeden milion zubních implantátů ročně. Oficiální statistiky počítají s 250 miliony lidí, kterým chybí zuby [1].

Biomateriály se dělí do čtyř hlavních skupin:

- biotolerantní materiály,
- bioinertní materiály,
- bioaktivní materiály – osteokonduktivní,
- bioaktivní materiály – osteoproduktivní [1].

Biotolerantní i bioinertní materiály mohou do těla vylučovat látky, ač ne toxické a v minimálním množství. V dnešní době se těmto materiálům věnuje menší pozornost. Budoucnost patří materiálům bioaktivním, které mají výbornou oseointegraci. Jedná se o vynikající interakci mezi kostí a implantátem. Mohou se vázat jak na měkkou tkáň, tak i na tvrdou kost. Osteoproduktivní materiály dokonce mohou stimulovat růst nové kosti na umístěný implantát, jak je patrné z analýzy pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (angl. Scanning Electron Microscope, zkráceně SEM) na Obr. 1 [1].



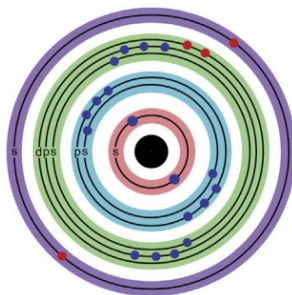
Obr. 1 Spojení kostní buňky s titanovým implantátem [1]

2.2 Biokompatibilní vlastnosti titanu v zubním lékařství

Mezi hlavní výhody Ti patří vysoká pevnost, chemická stabilita a úspěšná oseointegrace. Další výhody v použití Ti a jeho slitin v zubním lékařství zahrnují výbornou specifickou pevnost (poměr pevnosti k hustotě) nebo odolnost vůči korozi. Titan má také neutrální chuť a je považován za průsvitný rentgenovým zářením. Titan není feromagnetický, tudíž mohou pacienti s titanovými implantáty podstoupit i magnetickou rezonanci. Titan má modul pružnosti blízký modulu pružnosti kosti v porovnání s ostatními materiály využívanými k podobným aplikacím, což je další výhoda v oblasti biokompatibility ve srovnání s jinými kovy. Kvůli všem těmto vlastnostem se titan používá pro výrobu dentálních nástrojů (například při endodontickém ošetření zubních kanálků), k výrobě rovnátek zubů a k výrobě zubních implantátů [2].

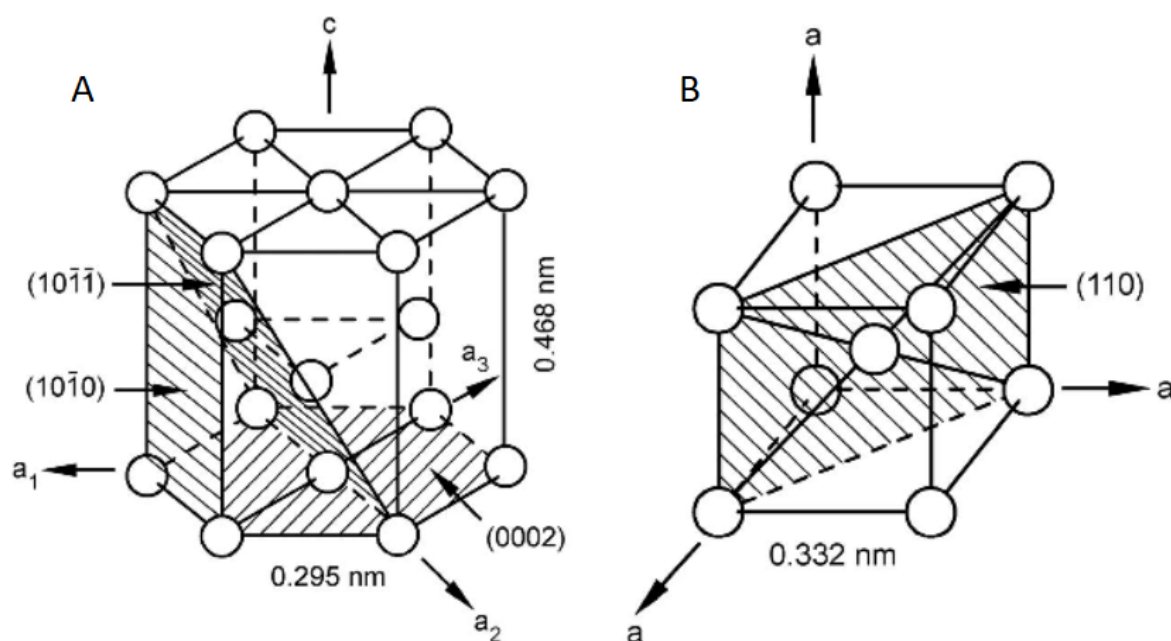
2.3 Vlastnosti titanu

Titan je devátý nejrozšířenější prvek v zemské kůře. Získává se převážně z minerálních rud rutilu a ilmenitu. Vynálezem Krollova způsobu výroby v roce 1936 započal exponenciální růst jeho využití. Protonové číslo titanu je 22 a jeho molární hmotnost je 47,87 g/mol. Elektrony jsou kolem jádra rozmístěny ve čtyřech energetických hladinách, Obr. 2 [2].



Obr. 2 Elektronová valenční struktura titanu [2]

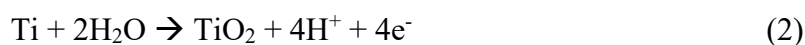
Titan je alotropický prvek a může existovat ve dvou krystalových modifikacích. Pod teplotou 882 °C existuje v krystalové modifikaci α . Jedná se o hexagonální těsně uspořádanou mřížku (Obr. 3). Při teplotě 882 °C nastává alotropická přeměna a mřížka transformuje na kubickou prostorově centrovanou (Obr. 3), kdy se jedná o modifikaci β . Slitiny titanu ovšem můžou při pokojové teplotě mít jak modifikaci α , β , tak i kombinaci $\alpha + \beta$ modifikací. Prvky jako hliník, uhlík, kyslík nebo dusík stabilizují fázi α , naopak prvky jako mangan, chrom, železo nebo vanad stabilizují fázi β . V zubním lékařství se používá převážně CP Ti, který má v tělních podmínkách α fázi nebo slitiny Ti-6Al-4V, obsahující fázi $\alpha + \beta$ [3].



Obr. 3 Elementární buňky α fáze (A), β fáze (B) [3]

2.4 Pasivace titanu

Titan má standardní oxidačně-redukční potenciál -1,6 V. Z toho plyne jeho velmi vysoká reaktivita, kdy se rád oxiduje (podléhá pasivaci). Na vzduchu (1) a ve vodě (2) se pokrývá souvislou tenkou vrstvou oxidu. Oxidy jako TiO , Ti_2O_3 nebo TiO_2 jsou také stabilní vůči různým pH prostředím [2].



2.5 Třídy komerčně čistého titanu

CP Ti obsahuje na rozdíl od čistého titanu příměsi, a to hlavně intersticiální plyny a také množství železa.

Podle americké technické normy ASTM se komerčně čistý titan pro biomedicínské účely rozděluje na pět tříd označených G1 až G4 (angl. Grade) a G5 (slitina Ti-6Al-4V). V posledních letech se používaly většinou třídy G2 a G4 s povrchovou úpravou, umožňující maximální biokompatibilitu s lidskou kostí. Třídy G2 a G4 vyrobené klasickou metodou se ale postupně vytrácejí z trhu, jelikož nemají požadované mechanické vlastnosti (například pevnost). Místo nich se používají například nerezové oceli, slitiny chromu s kobaltem a nejnověji také materiály podléhající při výrobě SPD. Také se ustupuje s využitím třídy G5, jelikož může vylučovat do lidského těla toxické ionty vanadu a hliníku [4].

Chemické složení a základní mechanické vlastnosti jednotlivých tříd komerčně čistého titanu jsou uvedeny v tabulkách Tab. 1 a Tab. 2.

Tab. 1 Chemické složení tříd CP Ti (maximální dovolený obsah prvků) [5]

Prvek [hm. %]	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4
Fe	0,2	0,3	0,3	0,5
O	0,18	0,25	0,35	0,4
C	0,08	0,08	0,08	0,08
N	0,03	0,03	0,05	0,05
H	0,015	0,015	0,015	0,015

Tab. 2 Minimální mechanické vlastnosti CP Ti vyrobeného konvenční metodou [5]

Vlastnost	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4
Mez pevnosti [MPa]	240	345	450	550
Smluvní mez kluzu [MPa]	170	275	380	483
Tažnost [%]	24	20	18	15
Kontrakce [%]	30	30	30	25

2.6 Srovnání tříd G2, G4 a G5

Třídy komerčně čistého titanu byly mezi sebou porovnány v mnoha testech. Například, ve výzkumné práci [4] byl jejich povrch testován leptáním kyseliny HCl a H₂SO₄. Poté byla zkoumána jejich povrchová drsnost. Dále byla provedena tahová a tlaková zkouška, byla

změřena mikrotvrdość podle Vickerse, určen modul pružnosti v tahu, a nakonec byla provedena zkouška únavy.

Po naleptání v kyselinách byla například u třídy G5 zjištěna nižší drsnost povrchu, což je pro oseointegraci nežádoucí. Ostatní třídy vykazovaly v oblasti drsnosti povrchu relativně podobné výsledky. Souhrn mechanických výsledků zkoušek poskytuje Tab. 3 [4].

Tab. 3 Výsledky mechanických zkoušek pro vybrané třídy CP Ti [4]

Vlastnost	Grade 2	Grade 4	Grade 4 SPD	Grade 5
Tvrdość HV	171,3	267,8	453,2	435,7
Modul pružnosti [GPa]	108	109	110	115
Mez pevnosti [MPa]	362,6	547,8	970,7	871,9
Smluvní mez kluzu [MPa]	310,4	489,7	812,6	797,2
Tažnost [%]	19,2	18,4	18,5	10,1

Na Obr. 4 lze vidět tlakovou zkoušku zubních implantátů, která automaticky skončí, pokud dojde k lomu materiálu. Z toho lze vyvodit, že materiály prodělávají velkou plastickou deformaci, tudíž musí mít velkou plasticitu. Po srovnání třídy G4 a G4 SPD bylo zjištěno, že když je materiál vyroben pomocí SPD metody, síla, které odolá, je až 1,5x větší než u materiálu připraveného konvenční metodou [4].



Obr. 4 Tlaková zkouška zubních implantátů [4]

O samotné metodě přípravy jemnozrnných materiálů, která nese název úhlové kanálové protlačování (angl. Equal-Channel Angular Pressing, zkráceně ECAP) bude pojednáno v kapitole č. 3.

3 ECAP – Úhlové kanálové protlačování

Úhlové kanálové protlačování je jednou z metod extrémní plastické deformace materiálu. Výsledné vlastnosti materiálů připravených metodou ECAP zahrnují vynikající pevnost při zachování dobré úrovně tažnosti a plasticity [6].

3.1 Příprava ultrajemnozrnných materiálů

Jedním z hlavních cílů moderního materiálového inženýrství je výroba materiálů, které mají současně jak vysokou pevnost, tak i vysokou houževnatost. K dosažení tohoto cíle byly vynalezeny různé způsoby ovlivňování struktury materiálů, která je nositelem výsledných vlastností. Základními procesy zpevnění jsou:

- zpevnění hranicemi zrn,
- zpevnění přidáním atomů příměsí,
- zpevnění částicemi jiných fází (precipitační zpevnění),
- dislokační zpevnění [6].

Všechny tyto způsoby zpevnění působí v reálných podmínkách současně. Nejjednodušší modely předpokládají aditivní působení těchto procesů, avšak experimenty ukázaly na komplikovanější vztahy [6].

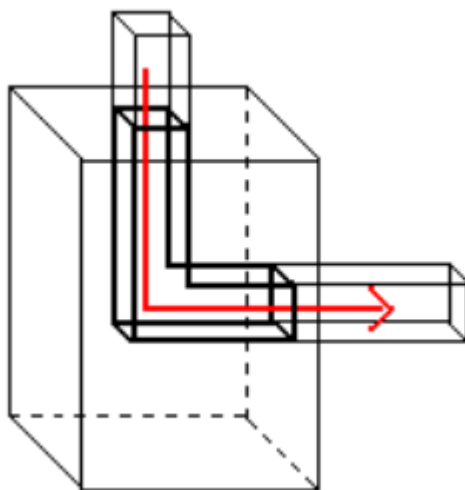
Jeden z nejdůležitějších zpevňovacích procesů je zjemnění velikosti zrn. Bylo prokázáno, že mezi mezí kluzu polykrystalických materiálů a velikostí zrn platí Hall-Petchův zákon ve tvaru:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k \cdot d^{1/2}, \quad (3)$$

kde σ_y je celkové napětí (mez kluzu), σ_0 je kritické skluzové napětí, k je střižové napětí pro uvolnění nahromaděných dislokací a d je velikost zrna. Z rovnice (3) plyne, že při zmenšující se velikosti zrna materiálu narůstá jeho pevnost. Vztah má omezení pouze při velmi malých velikostech zrn pod 30 nm nebo naopak při velmi velkých. Při malých velikostech zrn přestávají působit dislokační mechanismy zpevnění. Naopak při velkých velikostech zrna vzniká problém s definováním velikosti zrna, protože nejsou v materiálech rovnoosá [6].

3.2 Princip metody ECAP

Cílem metody ECAP je dosažení ultrajemnozrnné struktury materiálu. Jedná se o silné přetvoření materiálu bez změny průřezu vzorku. Principem je protlačování polotovaru, nejčastěji čtvercového průřezu, pod daným úhlem, jak lze vidět na Obr. 5.



Obr. 5 Základní princip protlačování metody ECAP [7]

Výhody metody ECAP jsou následující:

- jednoduchá metoda, na kterou se dají použít klasické deformační stroje,
- využití nachází u celé řady materiálů s různou krystalografickou strukturou,
- opakované protlačování s dosažením požadovaných vlastností,
- homogenita protlačených materiálů,
- snadno dosažitelné tlaky a rychlost deformace [7].

Při opakovaném protlačování lze polotovar dále otáčet v různých směrech, což má za následek aktivaci jiných skluzových systémů a další zlepšení vlastností.

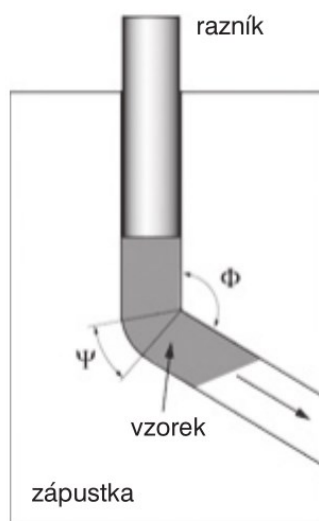
Velikost deformace ε v materiálu po N opakováních lze vyjádřit rovnicí (4) [7]:

$$\varepsilon = N \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \left[2 \cdot \cot \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \cdot \operatorname{cosec} \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right]. \quad (4)$$

Důležitým parametrem metody ECAP je úhel Φ (úhel, který svírají kanály mezi sebou), který určuje celkovou velikost deformace materiálu, popřípadě i úhel Ψ (úhel vnějšího zakřivení kanálu), který ale nemá tak výrazný vliv [6]. Oba úhly lze vidět na Obr. 6.

3.3 Vliv protlačovacích úhlů na vlastnosti a mikrostrukturu

Na Obr. 6 lze vidět deformaci smykem během ECAP s vyznačením úhlů Φ a Ψ .



Obr. 6 Deformace smykem během ECAP při $\Phi > 90^\circ$, $\Psi \neq 0$ (B) [6]

Úhel Φ nabývá nejčastěji hodnoty 90° . Obecně lze ale předpokládat, že při větších úhlech je protlačování mnohem jednodušší, co se týče vložené energie. Větší úhly se používají na velmi tvrdé materiály a také na vzorky, které mají nižší hodnotu tažnosti. Experimenty ukázaly, že například u komerčně čistého wolframu dochází při úhlu 90° k praskání polotovaru. U měkkých materiálů může být výhodné použití malého úhlu, který má za následek větší zjemnění zrna [6].

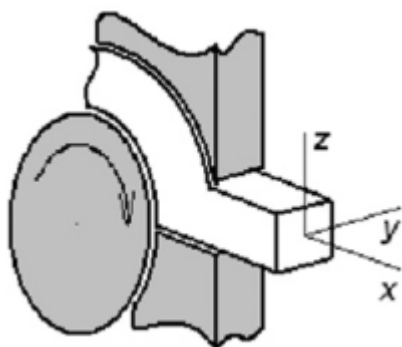
3.4 Vliv rychlosti protlačování a teploty na vlastnosti a mikrostrukturu

Rychlost protlačování bývá obvykle 1 až 20 mm/s. Experimenty s hliníkem neukázaly výrazné rozdíly mikrostruktury, pokud byla rychlost deformace odlišná. S jistotou lze však tvrdit, že mikrostruktura při pomalejší rychlosti protlačování bývá více stabilnější [6,7].

Vliv teploty je ovšem mnohem výraznější. Například u hliníku bylo prokázáno, že průměrná velikost zrna roste s rostoucí teplotou. Protlačováním při vyšších teplotách lze zabránit praskání materiálu a vzniku trhlin. Také je nutné počítat s tím, že i při samotném protlačování stoupá teplota vzorku [6,7].

3.5 Vlastnosti CP Ti Grade 4 připraveného metodou ECAP

Pro srovnání vlastností CP Ti Grade 4 v odborných publikacích [8,9,10] byly použity titanové vzorky s chemickým složením podle normy ASTM. Vzorky byly protlačeny různými počty cyklů metodou ECAP-C při odlišných teplotách podle schématu na Obr. 7. Základní úhel Φ nabývá při této metodě hodnoty 120° .



Obr. 7 Schéma protlačování metody ECAP-C [8]

Výslednou mikrostrukturu analyzovanou v práci [8] po prvním a druhém průchodu lze charakterizovat velkým podílem deformačních dvojčat srovnatelných svou velikostí s rozměrem zrn, která činí v průměru 300 nm. Původní velikost zrn činila 25 μm . Tab. 4 předkládá průměrnou velikost zrna v příčném směru v závislosti na počtu průchodů. Struktura je dále velmi nehomogenní důsledkem použití nižší pracovní teploty 200 $^\circ\text{C}$ ve srovnání s konvenční metodou ECAP při vyšší teplotě okolo 450 $^\circ\text{C}$ [8], kdy je struktura velmi homogenní.

Tab. 4 Velikost zrn v závislosti na počtu průchodů [8]

Počet průchodů	4	6	8
Velikost zrn [nm]	230	174	195

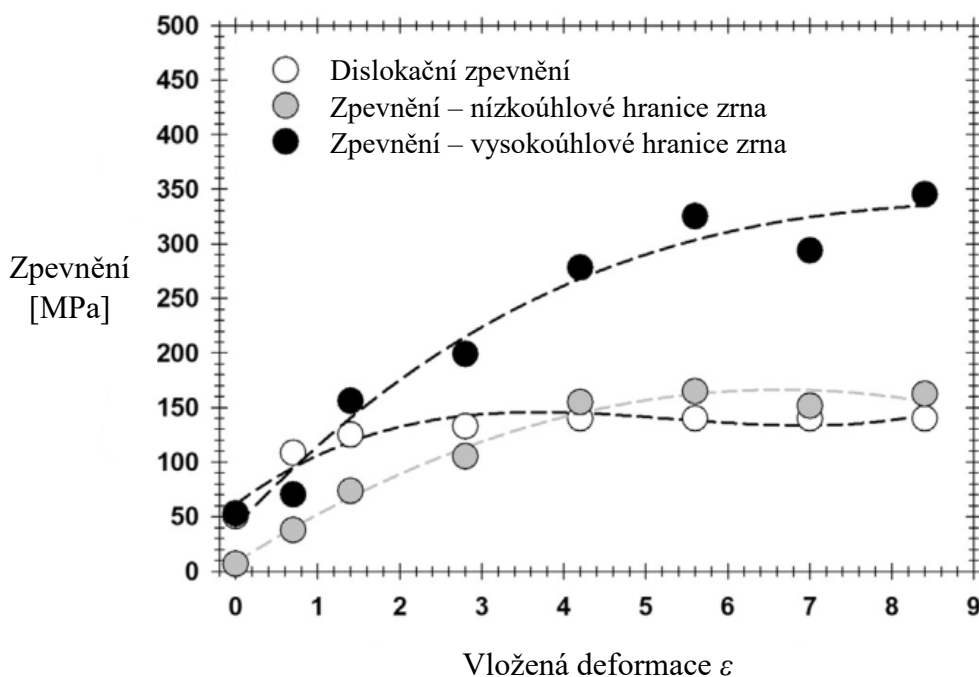
Z experimentu [9] je patrné zjemnění mikrostruktury při prvním průchodu z výchozích 12,5 μm na 2,4 μm . Mez pevnosti i smluvní mez kluzu vykazují jako u prvního experimentu stoupající trend [9].

Další výzkum [10] byl věnován vlivu žíhání na stabilitu mikrostruktury. Materiál byl podroben dvanácti průchodům a poté žíhán jednu hodinu při ohřevu od 50-850 $^\circ\text{C}$. Velikost zrna po zpracování ECAP činila v průměru 300 nm. Struktura po ECAP je vysoce stabilní až do teplot okolo 400 $^\circ\text{C}$. Při teplotě okolo 500 $^\circ\text{C}$ je zaznamenán růst zrn současně s poklesem meze pevnosti [10].

3.6 Mechanické vlastnosti CP Ti

Z výsledků experimentů výše popsaných plyne, že se ECAP stal vysoce kvalitním nástrojem zpracování kovů. Pomocí něj lze docílit výrazného zvýšení pevnostních vlastností materiálu. Při provedení většího počtu průchodů lze také pozorovat výrazné zlepšení houževnatosti a tažnosti v porovnání s menším počtem průchodů. Všechny tři experimenty [8,9,10] potvrdily snížení velikosti zrn při zpracování ECAP až na úroveň mezi 200-400 nm. Také byla ověřena tepelná stabilita této metody až do 400 °C [10].

Na Obr. 8 je znázorněna závislost zpevnění CP Ti po protlačování ECAP na vložené deformaci [11]. Vycházelo se z teoreticky vypočtených hodnot.



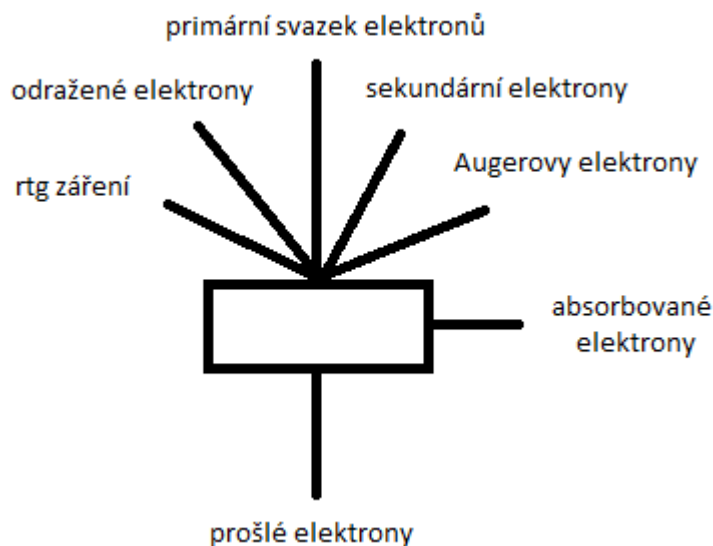
Obr. 8 Zpevnění CP Ti po zpracování ECAP v závislosti na vložené deformaci [11]

4 EBSD – Difrakce zpětně odražených elektronů

SEM je v dnešní době účinný nástroj pro získávání mikrotexturních dat a pro charakterizaci lokální krystalografie materiálů. Metoda EBSD je technika využívána ke sběru a vyhodnocení těchto dat. Principem této techniky je analýza difrakčních obrazců (difraktogramů), které vznikají pružným rozptylem (difrakcí) na krystalech zkoumaného materiálu.

4.1 Interakce primárního elektronového svazku se vzorkem

Při dopadu primárního svazku elektronů na vzorek dochází k různým druhům interakcí, znázorněných na Obr. 9.



Obr. 9 Interakce primárního svazku elektronů se vzorkem

Pokud se při dopadu elektronů na povrch vzorku mění směr a současně i energie elektronů, hovoříme o nepružném rozptylu. Jedná se především o zpětně odražené elektrony (angl. Backscattered Electrons, zkráceně BSE), kdy je primární elektron vyražen zpět ze vzorku důsledkem odrazu na rovinách při srážkách. Podíl těchto elektronů obecně vzrůstá s rostoucím protonovým číslem a energií primárního svazku [12].

Další důležitá interakce představuje vyražení elektronu atomu primárním elektronem. Pokud vyražený elektron opustí atom, jedná se o sekundární (angl. Secondary Electron, zkráceně SE) nebo Augerův elektron. V případě lehkých prvků je emise Augerových elektronů značně vysoká. Při této srážce může vzniknout v atomu také vakance, pokud je vyražený

elektron pod nejvyšší elektronovou slupkou. Vakance je poté zaplněna elektronem z vyšší elektronové slupky. Energie se uvolní zářivým přechodem vznikem fotonu charakteristického rentgenového záření. Pokud primární elektron pouze proletí kolem jádra atomu bez vyražení elektronu, může vzniknout spojitě rentgenové záření při snížení rychlosti primárního elektronu [12].

Při studiu velmi tenkých preparátů mohou některé elektrony projít vzorkem. Pokud je energie elektronů po srážkách velmi nízká, mohou elektrony ve vzorku zůstat. Jedná se o absorbované elektrony.

4.2 Zpětně odražené elektrony

Zpětně odražené elektrony jsou v materiálu emitovány z hloubky několika nanometrů pod povrchem. Ve srovnání se sekundárními elektrony mají větší energii a horší mez rozlišení. K detekci zpětně odražených elektronů se používají především polovodičové detektory. V závislosti na způsobu zpracování můžeme získat tři základní typy kontrastu:

- materiálový kontrast,
- topografický kontrast,
- kanálový kontrast [12].

Každý z těchto kontrastů umožňuje studium vzorku z jiného úhlu pohledu.

4.3 Difrakce zpětně odražených elektronů v SEM

K difrakci v krystalických látkách dochází na rovinách splňujících Braggovu rovnici:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_B, \quad (4)$$

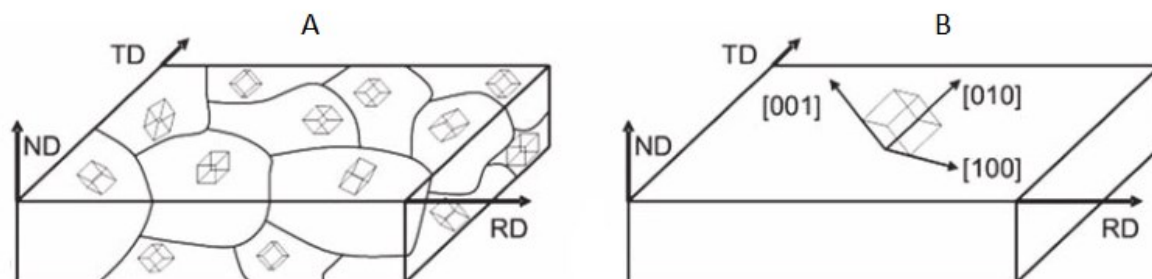
kde n je řád reflexe, λ je vlnová délka dopadajících elektronů, d_{hkl} je mezirovinná vzdálenost krystalografických rovin a θ_B je úhel dopadu (odrazu) elektronů. Při difrakci se mění směr elektronů, ale téměř se nemění jejich energie.

4.4 Krystalografická orientace

Polykrystalické kovové materiály jsou složeny z mnoha krystalů (zrn), které mají uspořádanou strukturu. Každý z krystalů má určitou orientaci vůči základním technologickým

směrům vzorku například u válcovaných materiálů vůči směru válcování (angl. Rolling Direction, zkráceně RD), příčnému směru (angl. Transverse Direction, zkráceně TD) a normálovému směru (angl. Normal Direction, zkráceně ND), které lze vidět na Obr. 10 [13].

Millerovy indexy směrů základního souřadnicového krystalu jsou $[100]$, $[010]$ a $[001]$.



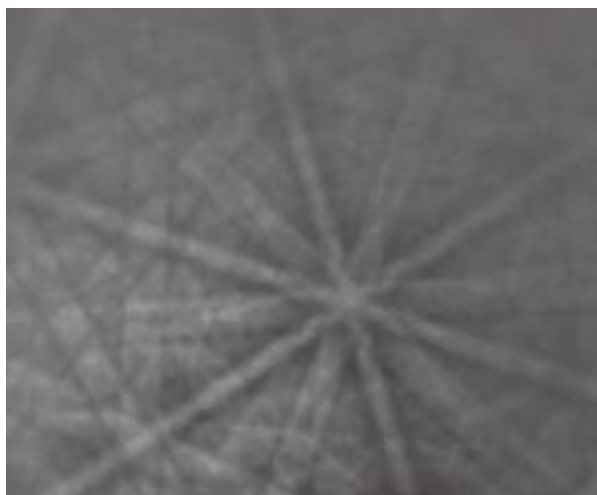
Obr. 10 Odlišná orientace krystalů v materiálu (A), souřadnicové systémy vzorku a krystalu (B) [13]

Orientace krystalu vůči souřadnicovému systému vzorku je nejčastěji definována trojicí Eulerových úhlů (φ_1 , Φ , φ_2). Eulerovy úhly popisují tři minimální rotace, které je potřeba provést pro ztotožnění souřadnicového systému krystalu a souřadnicového systému vzorku [14].

4.5 Úvod do metody EBSD

Metoda EBSD je v současnosti nejrozšířenější technikou studia mikrotextury. Pro zajištění vzniku difraktogramu je zapotřebí, aby byl vzorek nakloněný s úhlem zhruba 70° . Hlavním efektem naklonění vzorku je zkrácení dráhy elektronů, které byly zpětně odraženy. Zkrácení dráhy elektronů následně umožňuje získat větší podíl elektronů, které difraktovaly a poté vyletěly ze vzorku předtím, než by došlo k jejich absorpci materiálem [13].

Příklad difraktogramu lze vidět na Obr. 11. Jedná se o α fázi titanu se strukturou hexagonálně těsně uspořádanou (angl. Hexagonal Close Packed, zkráceně HCP).



Obr. 11 EBSD difraktogram α fáze titanu [13]

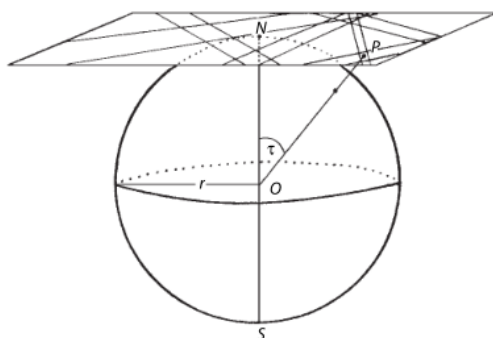
Při provedení vyhodnocení difraktogramů je zapotřebí identifikovat tři základní parametry:

- souřadnice středu difraktogramu (angl. Pattern Center, zkráceně PC),
- vzdálenost vzorku od polovodičového detektoru,
- vztahy mezi referenčními směry v mikroskopu, vzorku a detektoru [14].

4.6 Kikuchiho linie

Existují dva fyzikální modely metody EBSD. Vznik Kikuchiho linií je nejlépe názorný na modelu dvou interakcí. Podle modelu dvou interakcí je popis vzniku difraktogramu rozdělen do dvou částí, které se navzájem neovlivňují. Primární svazek elektronů se v hloubce několika desítek nm rozptýlí a dojde ke ztrátě energie. Maximální ztráta energie je pro účely EBSD 3-10 % energie primárního svazku. Zpětně odražené elektrony se šíří vzorkem a mohou difraktovat, pokud je splněna Braggova difrakční podmínka (4). Difraktované elektrony vystupující ze vzorku tvoří povrchy dvojice kuželů s vrcholovým úhlem 4θ . Na stínítku lze pozorovat dvě hyperboly se zanedbatelnou křivostí, které lze aproximovat dvěma difrakčními liniemi, které nesou název Kikuchiho linie [15].

Výsledný difraktogram vzniká promítnutím ze sférické projekce obsahující vztahy mezi úhly na rovinnou plochu, jak je znázorněno na Obr. 12. Obě linie tvořící jeden pás difraktogramu jsou rovnoběžné, avšak mají odlišnou intenzitu důsledkem rozdílné vzdálenosti od primárního svazku. Linie, která je blíže, je tmavší [14].



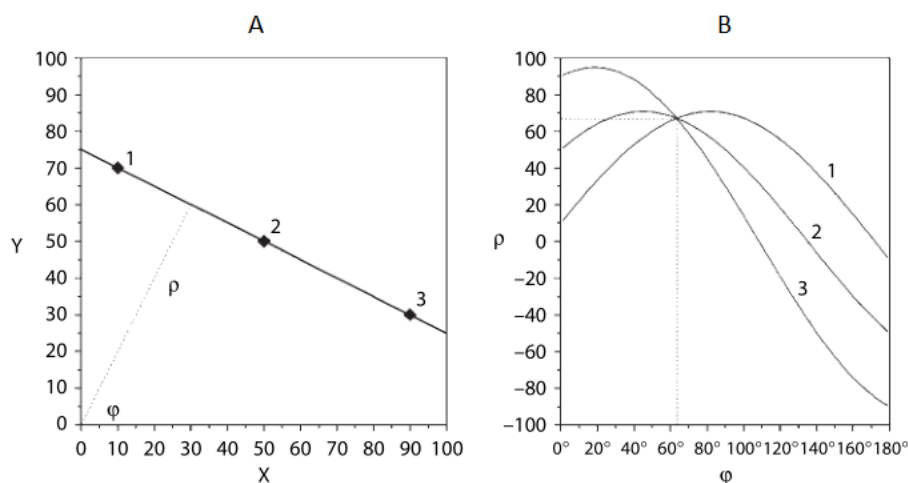
Obr. 12 Projekce difraktogramu na rovinnou plochu [14]

4.7 Vyhodnocení difraktogramů

V prvním kroku jsou detekovány Kikuchiho pásy pomocí Houghovy transformace, která je definována vzorcem:

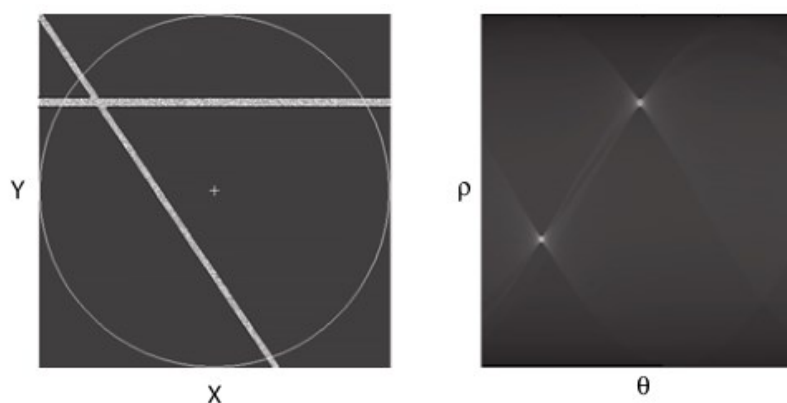
$$\rho = x \cdot \cos\theta + y \cdot \sin\theta, \quad (5)$$

kde x je kartézská souřadnice šířky, y je kartézská souřadnice výšky, ρ je euklidovská vzdálenost přímky v rovině x, y a θ (φ) je úhel mezi průvodičem a souřadnou osou x [15]. Schématickou reprezentaci Houghovy transformace lze vidět na Obr. 13.



Obr. 13 Schématická reprezentace Houghovy transformace, originální linie se třemi body (A), transformované křivky protínající se v Houghově prostoru (B) [14]

Druhým krokem je indexace difraktogramu. Bodům v kartézském systému jsou přiřazeny křivky v Houghově prostoru. Křivky se protnou v bodě, který charakterizuje výchozí linii v souřadnicích x a y , jak lze vidět na Obr. 14. Podle svého vzhledu se někdy nazývají „motýlí stíny“.



Obr. 14 Transformace linií na body („motýlí stíny“) [13]

Každému z difrakčních pásů odpovídají určité roviny. Šířka pásu je funkcí mezirovinné vzdálenosti dvou difraktujících rovin a srovnává se se seznamem teoretických mezirovinných vzdáleností, které lze najít v databázích. Poté jsou stanoveny úhly mezi každou trojicí protínajících se pásů. Vychází se opět z teoreticky určených dat. Výsledkem je získání Millerových indexů rovin. Následně jsou vypočítány osy zón [15].

4.8 Vyhodnocení dat z EBSD analýzy

Vyhodnocení dat nasbíraných na povrchu vzorku se dá rozdělit na dva základní postupy, podle toho, co se zkoumá:

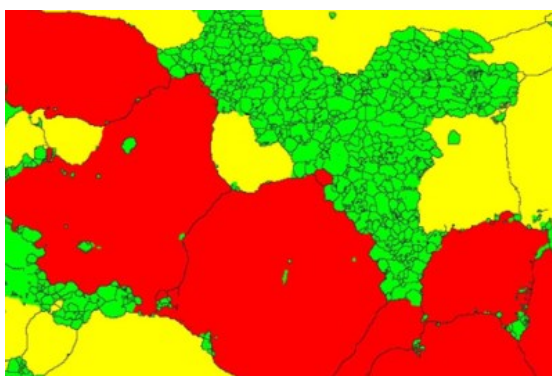
- přítomné fáze vzorku jsou známy,
- přítomné fáze vzorku známy nejsou [12].

V prvním případě, kdy jsou fáze ve vzorku známy, je cílem mapování orientace krystalů, případně stanovení objemového podílu a distribuce jednotlivých fází. V současnosti je tento směr nejběžnější aplikací metody EBSD. Pokud není fázové složení známo, lze fáze určit pomocí energiové či vlnové disperzní analýzy (angl. Energy Dispersive Spectroscopy a Wavelength Dispersive Spectroscopy, zkráceně EDS a WDS) [12].

Ve výsledných difraktogramech lze najít cenné informace o krystalografii vzorku. Nejatraktivnějšími výstupy jsou orientační mapy, které představují kvantitativní krystalografický popis zkoumané části vzorku a o kterých pojednává následující podkapitola.

4.8.1 Úvod do mapování

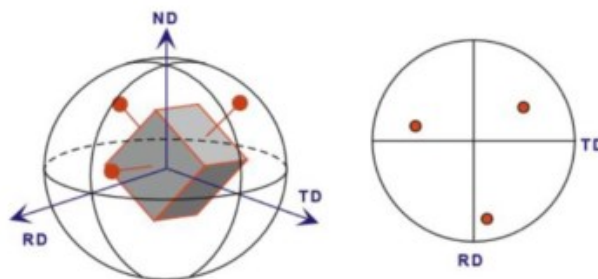
Základním předpokladem vzniku map (Obr. 15) je správné zvolení velikosti kroku analýzy. Jeho velikost je pro experimenty doporučena jako jedna desetina průměrné velikosti zrna. Samozřejmě lze volit i nižší hodnoty pro přesnější měření, pokud jsou zrna značně nehomogenní. Poté je potřeba zvolit část vzorku, pro kterou bude mapa vytvořena. V současnosti je trendem malá velikost kroku a relativně velká plocha zkoumaného povrchu, což ale může mít za následek vyšší výpočetní náročnost a tím pádem i vyšší časovou náročnost. Díky vysokému výkonu dnešních počítačů může být dokonce studována pomocí EBSD i makrostruktura, pokud je k tomu dostatek dat [16]. Při časově limitovaných experimentech lze využít také metodu rychlého EBSD vyhodnocení dat s přiměřenou extrapolací. Jedná se o metodu, při které nejsou známy všechny body mřížky oblasti zkoumaného vzorku. Úplné mapy bohaté na mikrostrukturu lze poté získat v relativně krátkém čase.



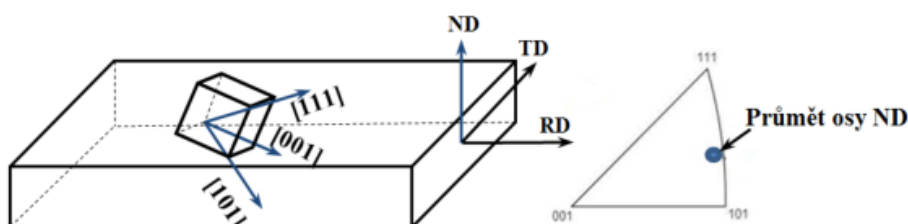
Obr. 15 Mapa velikosti zrn křemíkové oceli (malá zrna zelená, velká červená) [16]

4.8.2 Pólové obrazce

Orientaci můžeme také zobrazit pomocí pólového obrazce (angl. Pole Figure, zkráceně PF). Pólový obrazec udává orientaci normály k výchozímu typu rovin, Obr. 16. Jedná se o stereografickou projekci. Naopak inverzní pólový obrazec (angl. Inverse Pole Figure, IPF) udává polohu zvoleného směru (RD, TD nebo ND) v souřadném systému krystalu, jak lze vidět na Obr. 17. Vytvořené IPF mapy jsou časté nástroje znázornění orientace zrn [15].



Obr. 16 Pólový obrazec pro roviny $\{001\}$ v kubické mřížce [15]



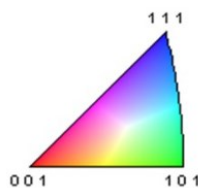
Obr. 17 Inverzní pólový obrazec pro zvolený směr ND [15]

4.8.3 Mapa inverzního pólového obrazce

Mapa inverzního pólového obrazce je nejběžnější metodou zobrazení orientace zkoumaného vzorku. Například pro znázornění orientace materiálů s kubickou mřížkou se nejběžněji používají pro každý ze tří základních krystalových směrů barvy – červená, zelená a modrá (angl. Red, Green, Blue, zkráceně RGB), jak lze vidět na Obr. 18:

- červená pro případ, ve kterém směr krystalu $[001]$ je rovnoběžný zvolenému makroskopickému směru,
- zelená obdobně pro případ směru krystalu $[101]$,
- modrá pro směr krystalu $[111]$ [15].

Mapa je vždy sestrojena pro jeden zvolený směr. Na Obr. 18 lze vidět legendu k mapě v podobě stereografického trojúhelníku.



Obr. 18 Stereografický trojúhelník s barevným kódováním [15]

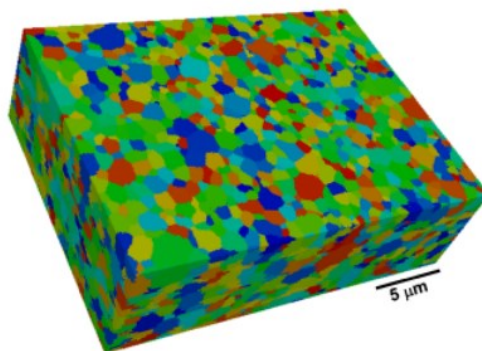
Pro úplné definování orientace je třeba sestrojení map minimálně pro dva základní směry souřadnicového systému vzorku, protože pokud je sestrojena pouze orientační mapa pro jeden směr, nelze určit přesnou orientaci krystalu ve vzorku. Konkrétní mapy inverzního pólového obrazce jsou zdokumentovány v praktické části bakalářské práce.

4.8.4 Další aplikace EBSD

Další možností využití nachází metoda EBSD u zkoumání uložené energie v materiálu. Jedná se v podstatě o nárůst hustoty dislokací důsledkem deformace. Spolupráce techniky EBSD a metody EDS je další z aplikací. Pokud se tyto techniky využijí k identifikaci fází každá zvlášť ke studiu stejného vzorku, nejsou výsledky jednoznačné. Například v případě titanové slitiny s oxidickými inkluzemi z provedeného experimentu plyne, že metoda EBSD ztrácí schopnost správného určení fází pouze z krystalografických dat. Jedná se o nesprávné určení mezi titanovou a hliníkovou fází u velkých inkluzí. Pokud se tyto dvě metody doplňují, lze určit fáze mnohem přesněji, včetně minoritních, jakými jsou v tomto případě oxidy erbia a zirkonia [13].

Další aplikaci lze najít při studiu hranic zrn. Hranice zrn hrají velkou roli ve výsledných vlastnostech materiálu. Ať už to jsou případy růstu zrn, deformace, lomy, oxidace, koroze či tečení – vše je ovlivněno hranicemi zrn. Vlastnosti a energie těchto jednotlivých hranic jsou funkcí orientace [17].

Metoda fokusovaného iontového svazku v SEM nám umožňuje paralelní (vícevrstvý) sběr dat, který můžeme interpretovat jako trojrozměrnou orientační mapu, Obr. 18 [17].



Obr. 19 Paralelní trojrozměrná orientační mapa zrn yttria [17]

5 Experiment – mikrostruktura CP Ti Grade 4

Pro mikrostrukturní analýzu byl dodán vzorek CP Ti Grade 4 připravený metodou ECAP. Informace o parametrech protlačování ECAP daného vzorku nebyly uvedeny, spadají totiž do technologického tajemství společnosti Nanomet Ltd. sídlící ve městě Ufa v Rusku. Charakteristika materiálu byla popsána v teoretické části bakalářské práce. Každý experiment a jeho vyhodnocení dat začíná vhodným výběrem vzorku, který by měl v optimálním případě reprezentovat výchozí materiál.

5.1 Příprava a analýza vzorků pomocí světelné mikroskopie

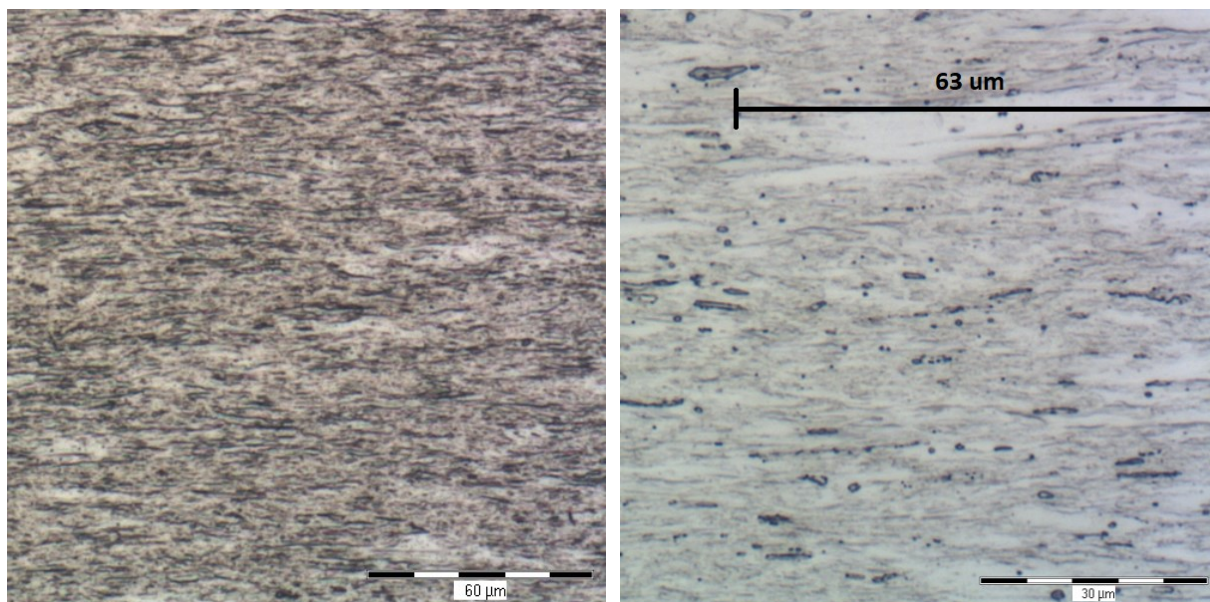
Z důvodu zjištěné velikosti zrna u metody EBSD, která neodpovídá ultrajemnozrným materiálům, byla provedena analýza pomocí světelné mikroskopie. Příprava vzorků pro optickou mikroskopii probíhala obdobně jako příprava vzorků pro EBSD analýzu. Předmětem zkoumání byl tentokrát příčný i podélný směr. Vzorky po EBSD analýze byly nařezány a zalisovány do vodivého bakelitu.

Vzorky se mechanicky brousily na automatické brusce LaboPol-5 Struers s použitím brusných papírů SiC o zrnitosti 240, 320, 600, 800 a 1200 μm . Přechod mezi broušením a leštěním spočíval v použití brusného magnetického disku s diamantovou suspenzí o velikosti částic 9 μm . Mechanické leštění probíhalo na leštících plátnech NAP od firmy Struers o velikosti částic 3 μm , 1 μm , 0,25 μm a 0,1 μm . Rychlost točení činila 50 RPM (z angl. Rotations per Minute, v překladu otáček za minutu).

Finální dolešťování bylo provedeno za použití leštícího plátna OP-Chem, roztoku peroxidu vodíku H_2O_2 a koloidní siliky SiO_2 v poměru zhruba 40 % : 60 %, které trvalo přibližně 1 hodinu. Po následném leptání v roztoku glycerinu, kyseliny dusičné a kyseliny fluorovodíkové (v poměru 60 % : 20 % : 20 %) se objevila na vzorcích bodová koroze (angl. „pitting“), která se při větším zvětšení projevuje černými oblastmi. Jedná se o defekt ze samotné přípravy vzorků.

Obr. 20 znázorňuje podélný řez vzorkem a Obr. 21 řez příčný. Vzorek 1 je z výsledku analýzy označen jako jemnozrný, vzorek 2 jako hrubozrný. V podélném směru jsou zrna protažena ve směru válcování. Struktura není homogenní, jak bylo předpokládáno, některá zrna jsou v podélném řezu až několik desítek μm dlouhá, což je zvýrazněno úsečkou na Obr. 20B. V příčném řezu je u vzorku 1 více tzv. šedých oblastí, ve kterých předpokládáme

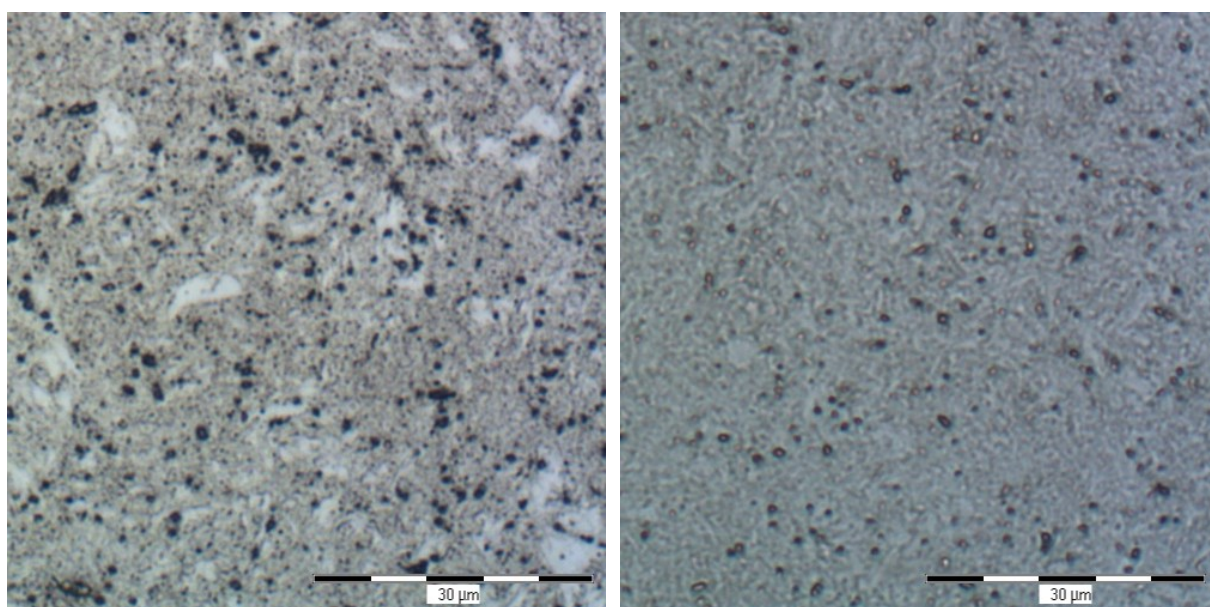
ultrajemnozrnnou strukturu. U vzorku 2 je méně šedých oblastí, proto předpokládáme pouze jemnozrnnou strukturu o velikosti zrn několik μm . Zrna v šedých oblastech nelze přímo zobrazit, jelikož je rozlišovací schopnost světelného mikroskopu pouze 1 μm . Velikost některých zrn ovšem dosahuje až 5 μm . Zrna nejsou ekviaxiální.



A

B

Obr. 20 Podélný řez, vzorek 1 (A), vzorek 2 (B)



A

B

Obr. 21 Příčný řez, vzorek 1 (A), vzorek 2 (B)

5.2 Příprava a analýza vzorků pomocí EBSD

Příprava vzorků pro EBSD analýzu je obdobná přípravě vzorků pro optickou mikroskopii, tudíž je mnohem snadnější než například příprava vzorků pro transmisní elektronovou mikroskopii. Difrakce v nakloněném vzorku probíhá z hloubky zhruba 10-50 nm pod povrchem [14], proto musí být tato část vzorku pro sběr krystalografických dat reprezentativní a nesmí být jakkoli deformována.

Z válcovité tyče o délce cca 3,5 cm a šířce 5 mm byly nejdříve odebrány dva válečky o délce cca 1 cm. Ryskou byly označeny příslušné strany válečků pro analýzu. Válečky byly poté nařezány nízko-otáčkovou pilou Buehler IsoMet na polovinu v podélném směru. Jednoduchá manipulace se vzorky byla umožněna uchycením do kovových svorek. Následovalo broušení, leštění a finální dolešťování za použití siliky.

Vzorek se vyjmul z kovových svorek a důkladně očistil pomocí ultrazvukové čističky. Následně byl nalepen stříbrným lepidlem na tantalovou destičku a vložen do přístroje Ilion Precision Cross-Section System (model 693 od firmy Gata) na iontové dolešťování. Celkový čas a energie iontového svazku jsou uvedeny v Tab. 5.

Tab. 5 Parametry iontového dolešťování

Energie svazku [keV]	6	4	2	0,5
Čas [hod]	2	2,5	3,5	4

5.2.1 Vyhodnocení mikrostruktury z EBSD

Pro vyhodnocení mikrostruktury CP Ti Grade 4 (fáze α) byl použit skenovací elektronový mikroskop FEI QUANTA FEG 450 vybavený autoemisní tryskou a EBSD detektorem. Vzorek byl vložen do komory mikroskopu a postupně nakloněn na 70°. Ke sběru dat byl použit software TSL OIM Data Collection 7 a k následné analýze program TSL OIM Analysis 7. Velikost kroku analýzy činila 150 nm, respektive 120 nm pro vzorek 2. Data vzorku 1 byla zpracována při zvětšení 7500x a vzorku 2 při zvětšení 6000x.

5.2.2 Základní pojmy

Při samotném vyhodnocení analýzy zkoumaného materiálu se v programu TSL OIM Analysis definovaly tři základní parametry:

- tolerance dezorientace zrn,
- minimální velikost zrna,
- index spolehlivosti (angl. Confidence Index, zkráceně CI).

Dezorientací rozumíme sjednocení krystalových směrů a souřadnicového systému jiného datového bodu. Je popsána úhlem ω , který udává nejkratší rotaci ztotožnění dvou odlišných datových bodů. Minimální velikost zrna je definována počtem pixelů, které zrno tvoří. Pixelů přitom tvoří zrno, pokud jsou splněny následující dvě podmínky:

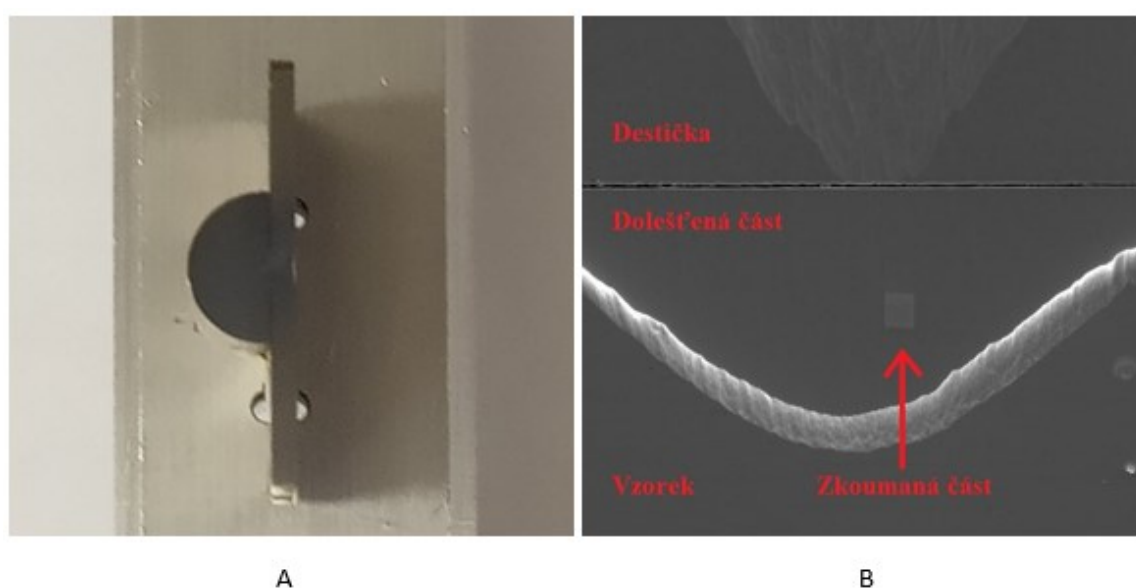
1. dezorientace sousedních pixelů v zrně splňuje maximální zvolenou mez,
2. dána minimální zvolená velikost zrna [18].

Index spolehlivosti slouží k identifikaci bodů, které mají chybnou indexaci. Chyba je způsobena nízkou kvalitou difrakčních stop [18].

Parametr tolerance dezorientace zrn byl v experimentu zvolen s dolní hranicí 5° a minimální počet pixelů na jedno zrno u vzorku 1 činil tři pixely, u vzorku 2 pět pixelů. Dále byly odfiltrovány body s $CI < 0,1$.

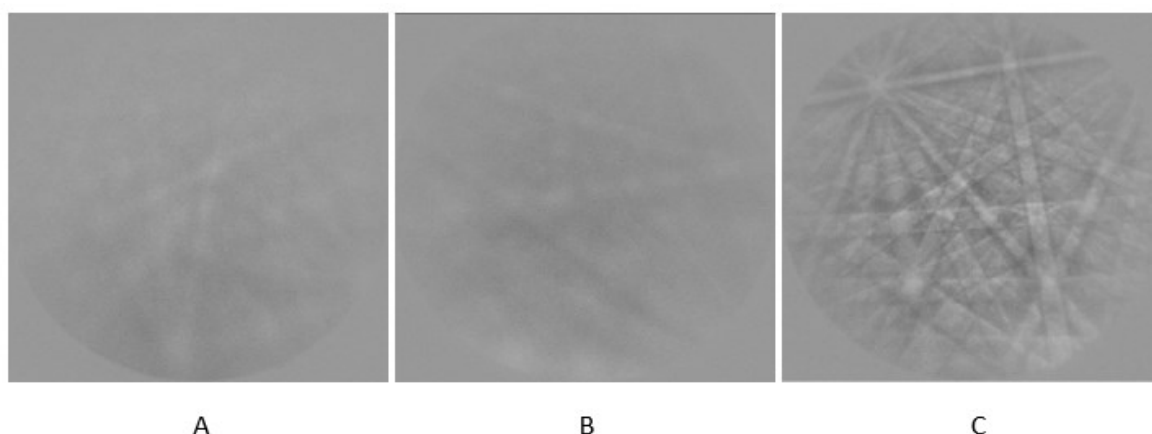
5.2.3 Povrch a kvalita vzorku pro EBSD analýzu

Obr. 22A zobrazuje námi zkoumaný vzorek nalepený na tantalové destičce. Na vzorku lze na Obr. 22B vidět stopu po iontovém dolešťování a kontaminační stopu zkoumané části.



Obr. 22 Vzorek na tantalové destičce (A), povrch vzorku po iontovém dolešťování (B)

Výsledný vzhled difraktogramů lze vidět na Obr. 23. Kikuchiho pásy jsou při použití energie svazku 6 keV nejméně výrazné, při dalším doleštění na 4 keV se kvalita postupně zlepšuje, ale kvalita obou difraktogramů pro analýzu není dostačující, protože by vedla k méně spolehlivé indexaci. V případě delšího času dolešťování a použitím ještě nižší energie svazku, která činila 0,5 keV, je difraktogram na Obr. 23C výraznější, a pro samotnou analýzu vhodnější. Dá se očekávat také vysoký CI.

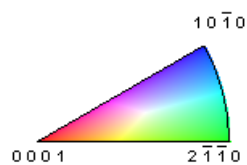


Obr. 23 EBSD difraktogramy – po dolešťování 6 keV (A), po 4 keV (B), po 0,5 keV (C)

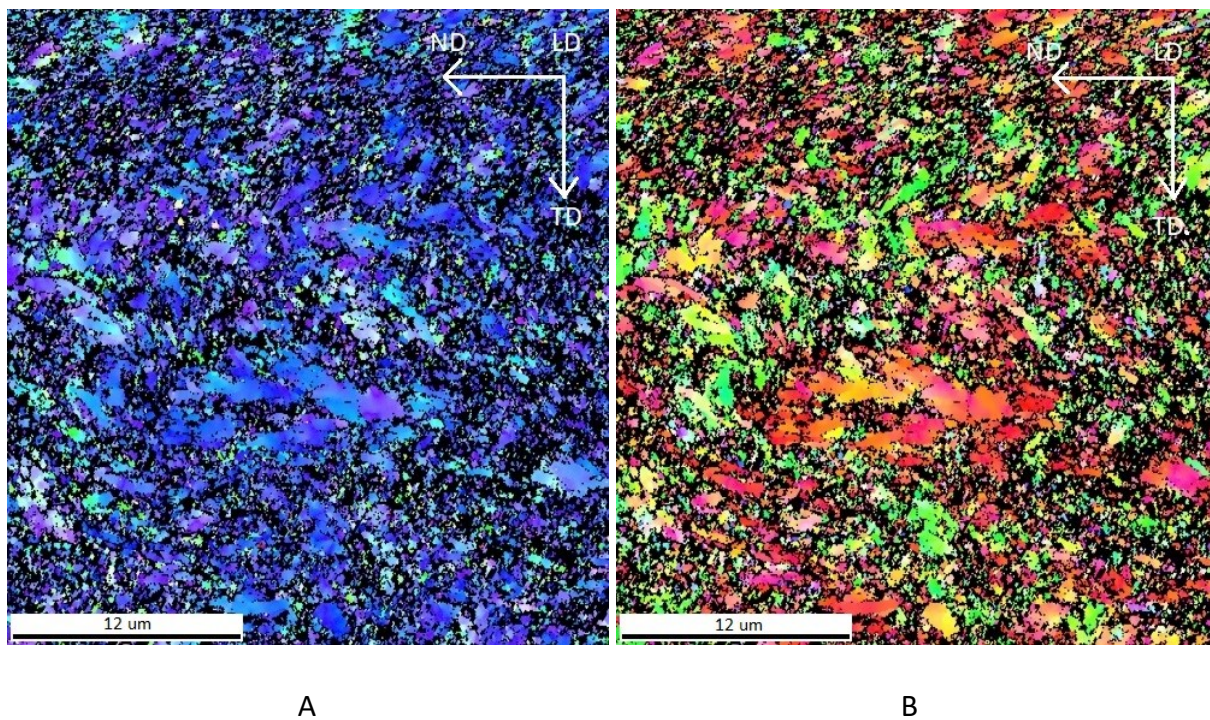
5.2.4 Mapa inverzního pólového obrazce

Legenda k mapě inverzního pólového obrazce zobrazená v podobě stereografického trojúhelníku uvedena na Obr. 24. Na Obr. 25A je zdokumentována mapa inverzního pólového obrazce vzorku 1 pro směr protlačování LD (angl. Loading Direction) – s legendou. Převažuje barevný odstín blízký modré barvě, to znamená, že u většiny zrn je směr LD orientován v blízkosti pólu rovin $\{10\bar{1}0\}$. Obr. 25B znázorňuje mapu inverzního pólového obrazce pro směr ND. Převažující barevné odstíny jsou červená a zelená, proto je směr ND orientován v blízkosti pólů rovin $\{0001\}$ a $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$. Byly sestrojeny dvě mapy inverzního pólového obrazce, které dostačují pro úplný popis orientace vzorku.

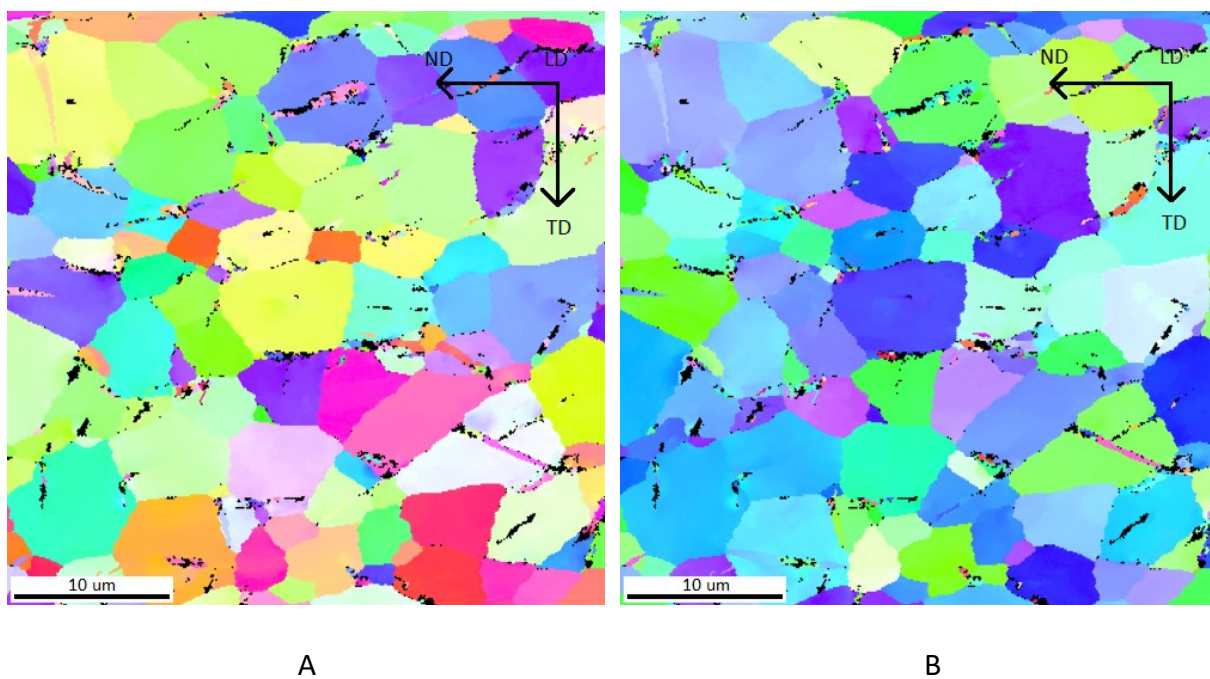
IPF mapa vzorku 2 pro směr protlačování LD je zdokumentována na Obr. 26A. Nelze určit, která barva převažuje, jelikož je zde více barevných odstínů, proto zde předpokládáme orientaci, která není přednostní. Na Obr. 26B je IPF mapa pro směr ND, kde je převažující barvou modrá, proto je směr ND orientován v blízkosti pólu rovin $\{10\bar{1}0\}$.



Obr. 24 Legenda v podobě stereografického trojúhelníku s barevným kódováním



Obr. 25 IPF mapa vzorku 1 pro směr LD (A), pro směr ND (B)

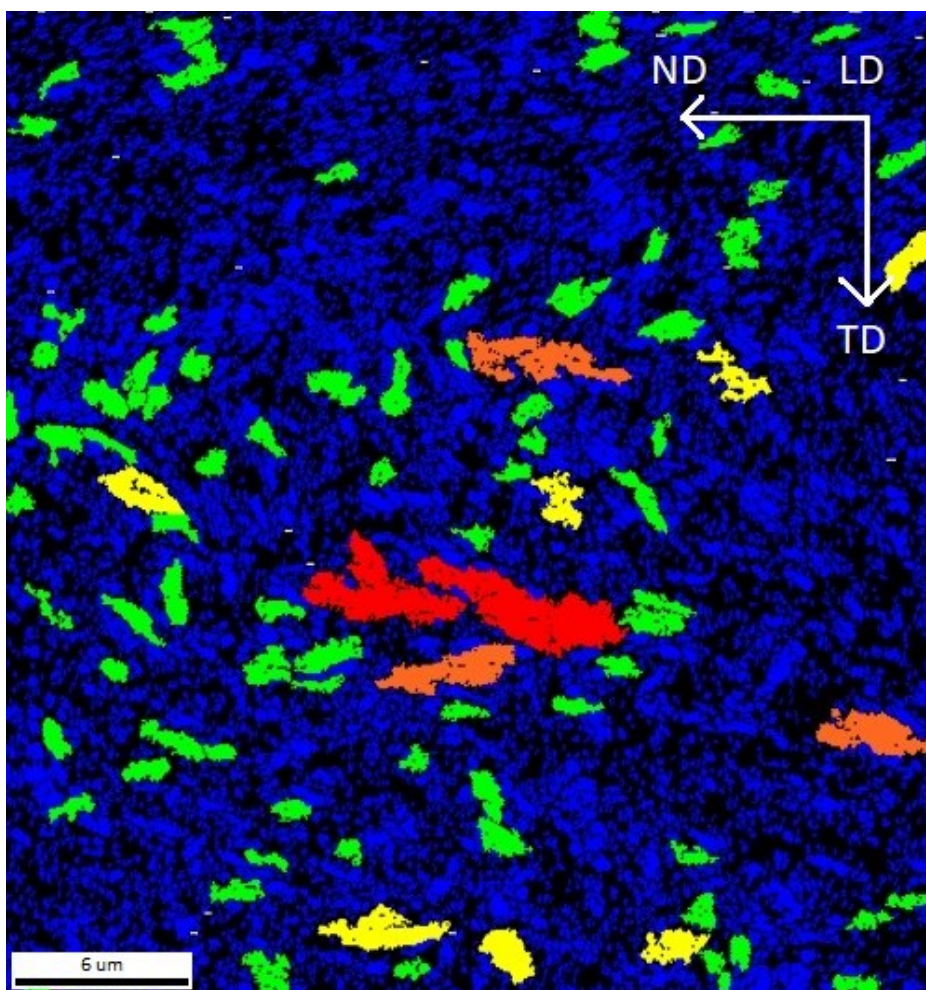


Obr. 26 IPF mapa vzorku 2 pro směr LD (A), pro směr ND (B)

5.2.5 Mapa velikosti zrna

Další mikrostrukturní parametr, který byl vyhodnocen, byla velikost zrna. Na Obr. 27 lze vidět výslednou velikost zrna pro vzorek 1 zobrazenou pomocí mapy. Legenda s procentuálním podílem jednotlivých částí se nachází pod mapou. Velikost jednotlivých zrn je dána jako ekvivalentní průměr zrna, který je definován jako průměr kružnice se stejnou plochou, jakou má reálné zrno. Protože je minimální počet pixelů na jedno zrno u vzorku 1 tři pixely, minimální ekvivalentní průměr zrna činil $0,15\text{ }\mu\text{m}$. U vzorku 2 je minimální počet pixelů na jedno zrno pět pixelů, tudíž je minimální ekvivalentní průměr zrna $0,28\text{ }\mu\text{m}$.

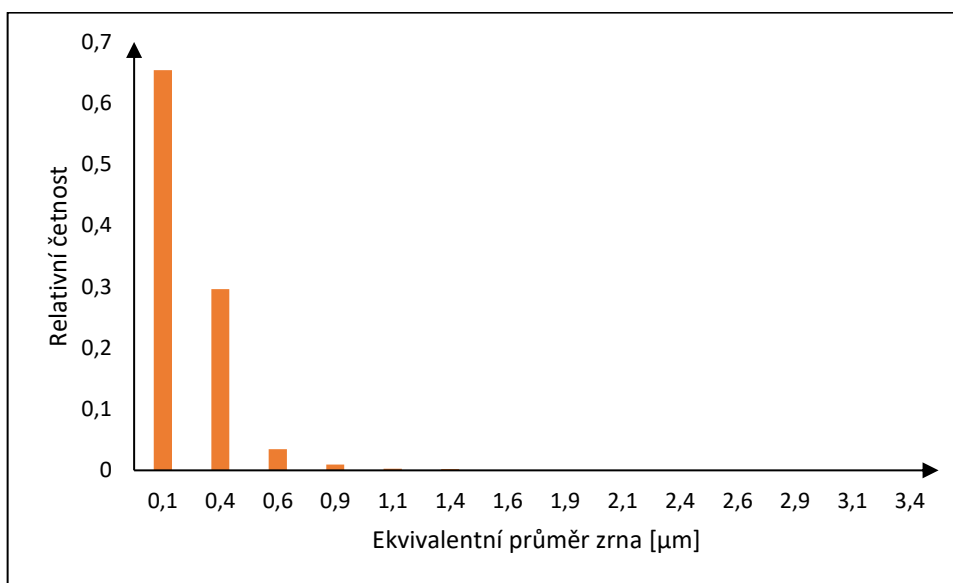
Z Tab. 6 lze usoudit, že největší plošný podíl zrn se ve vzorku 1 nachází v intervalu $0,15\text{--}0,8\text{ }\mu\text{m}$. Pokud analýzu v tomto intervalu rozložíme do více částí, dostaneme histogram, který je vykreslen na Obr. 28. Zobrazuje závislost relativní četnosti zrn na ekvivalentním průměru zrna. Průměrná ekvivalentní velikost zrna činí $255 \pm 154\text{ nm}$, která je charakteristická pro ultrajemnozrnné materiály připravené metodou ECAP.



Obr. 27 Mapa velikosti zrna vzorku 1

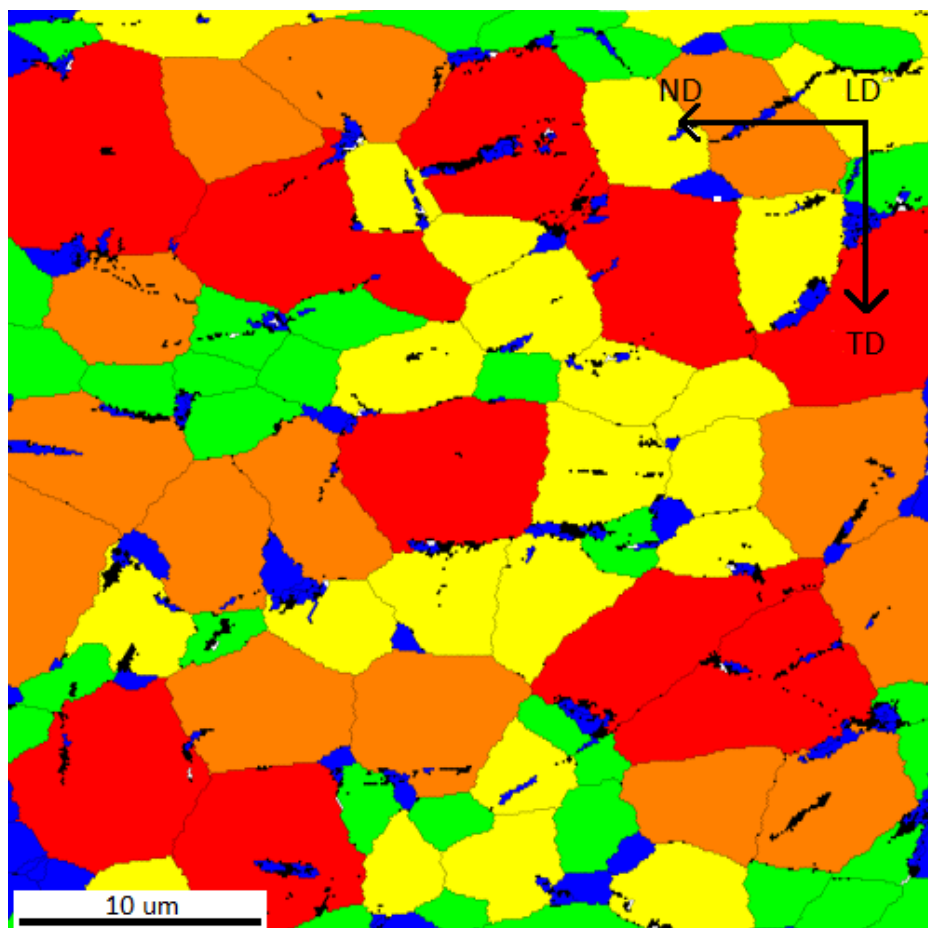
Tab. 6 Legenda k mapě velikosti zrna vzorku 1

	Ekvivaletní průměr zrna [μm]	Podíl [%]
	0,15 - 0,80	78,3
	0,81 - 1,45	13,1
	1,46 - 2,10	2,9
	2,11 - 2,74	2,5
	2,75 - 3,39	3,2



Obr. 28 Závislost relativní četnosti zrn na ekvivalentním průměru zrna – vzorek 1

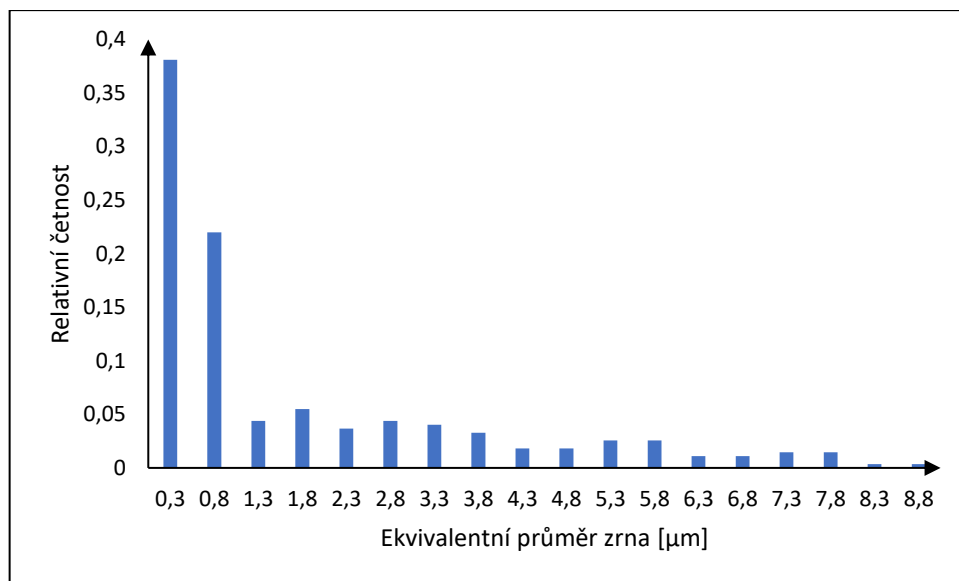
Mapa velikosti zrna vzorku 2 je zobrazena na Obr. 29. Při výpočtu velikosti zrna byly hranice odpovídající dvojčatům typu $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$ a $\{10\bar{1}1\}$ vyloučené z analýzy. Z Tab. 7 lze usoudit, že největší plošný podíl zrn se ve vzorku 1 nachází v intervalu 7,01-8,68 μm . Podobně jako v případě vzorku 1, pokud analýzu v tomto intervalu rozložíme do více částí, dostaneme histogram, který je vykreslen na Obr. 30. Zobrazuje závislost relativní četnosti zrn na ekvivalentním průměru zrna. Střední hodnota ekvivalentního průměru zrna je $1,75 \pm 2 \mu\text{m}$.



Obr. 29 Mapa velikosti zrna vzorku 2

Tab. 7 Legenda k mapě velikosti zrna vzorku 2

	Ekvivaletní průměr zrna [μm]	Podíl [%]
	0,28 - 1,96	5,1
	1,97 - 3,64	14,4
	3,65 - 5,32	23,9
	5,33 - 7,00	26,4
	7,01 - 8,68	30,2



Obr. 30 Závislost relativní četnosti zrn na ekvivalentním průměru zrna – vzorek 2

6 Závěr

V bakalářské práci byl analyzován vzorek CP Ti Grade 4 připravený metodou ECAP ve firmě Nanomet Ltd. Vzorek byl studován za použití světelné mikroskopie a techniky EBSD. Ke studiu byly použity podélné a příčné řezy dodaným vzorkem.

Na základě výsledků analýzy mikrostruktury výbrusů pomocí světelné mikroskopie bylo zjištěno, že jejich mikrostruktura je velice nehomogenní. Zrna na podélném řezu byla větší a byla výrazně protažena ve směru protlačování. Některá zrna dosahovala délky až několika desítek mikrometrů.

Za použití techniky EBSD byly studovány pouze příčné výbrusy, kde byla mikrostruktura výrazně jemnější. Příprava vzorků zahrnovala řezání, broušení, leštění a finální iontové dolešťování. Byla hodnocena velikost zrn a jejich orientace. U vzorku 1 byla stanovena průměrná velikost zrna 255 ± 154 nm. U tohoto vzorku byla pozorována výrazná přednostní orientace: směr protlačování (LD) byl orientován v blízkosti pólů rovin $\{10\bar{1}0\}$. V případě vzorku 2, který byl odebrán ve vzdálenosti přibližně 1 cm od vzorku 1, byla průměrná velikost zrna $1,75 \pm 2$ μ m. V tomto případě nebyla přednostní orientace zrn tak výrazná a póly rovin $\{10\bar{1}0\}$ se nacházely v blízkosti příčného směru (ND).

Z výsledků provedeného rozboru vyplývá, že mikrostruktura studovaného vzorku z materiálu CP Ti Grade 4 po zpracování metodou ECAP byla výrazně heterogenní. Tyto výsledky jsou v souladu s obecnými poznatky o vlivu extrémní plastické deformace na mikrostrukturu kovových materiálů.

7 Použitá literatura

- [1] ELIAS, C. N., M. A. MEYERS, R. Z. VALIEV, S. N. MONTEIRO. Ultrafined grained titanium for biomedical applications: An overview of performance, *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 2 (4), 2013. s. 340-350.
- [2] PRASAD, S., M. EHRENSBERGER, M. P. GIBSON, H. KIM, E. A. MONACO JR. Biomaterial properties of titanium in dentistry, *Journal of Oral Biosciences*, Vol. 57, 2015. s. 192-199.
- [3] LÜTJERING, G. a WILLIAMS, J. C. *Titanium*, 2nd edition, New York: Springer, c2007. ISBN 978-3-540-71397-5.
- [4] ELIAS, C. N., D. J. FERNANDES, F. M. D. SOUZA, E. D. S. MONTEIRO, R. S. D. BIASI. Mechanical and clinical properties of titanium and titanium-based alloys (Ti G2, Ti G4 cold worked nanostructured and Ti G5) for biomedical applications, *Journal of Materials Research and Technology*, 2018.
- [5] ASTM F67 – 06 Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700), 2008.
- [6] ZRNÍK, J., L. KRAUS, T. PRNKA, K. ŠPERLINK. Příprava ultrajemnozrných a nanokrystalických kovových materiálů extrémní plastickou deformací a jejich vlastnosti, *Česká společnost pro nové materiály a technologie*, 2007. ISBN 978-80-7329-153-2.
- [7] SRBA, O. Komplexní studium jemnozrných polykrystalů Cu a slitiny CuZr připravených metodami equal channel angular pressing a high pressure torsion, *Disertační práce*, Praha 2012.
- [8] GUNDEROV, D. V., A. V. POLYAKOV, I. P. SEMENOVA, G. I. RAAB, A. A. CHURAKOVA, E. I. GIMALTDINOVA, I. SABIROV, J. SEGURADO, V. D. SITDIKOV, I. V. ALEXANDROV, N. A. ENIKEEV, R. Z. VALIEV. Evolution of microstructure, macrotexture and mechanical properties of commercially pure Ti during ECAP-conform processing and drawing, *Materials Science & Engineering A*, Vol. 562, 2013. s. 128-136.
- [9] SMIRNOV, I., A. POLYAKOV, Y. SUDENKOV. Strength and fracture of ultrafine-grained titanium Grade 4, *Procedia Structural Integrity* 6, 2017. s. 196-200

- [10] DYAKONOV, G. S., S. MIRONOV, N. ENIKEEV, I. P. SEMENOVA, R. Z. VALIEV, S. L. SEMIATIN. Annealing behavior of severely-deformed titanium Grade 4, *Materials Science & Engineering A*, Vol. 701, 2017. s. 289-301.
- [11] DYAKONOV, G. S., S. MIRONOV, I. P. SEMENOVA, R. Z. VALIEV, S. L. SEMIATIN. Microstructure evolution and strengthening mechanisms in commercial-purity titanium subjected to equal-channel angular pressing, *Materials Science & Engineering A*, Vol. 742, 2019. s. 89-101.
- [12] VODÁREK, V. *Metody studia struktury: učební text*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita, 2012. ISBN 978-80-248-2559-5.
- [13] STOJAKOVIC, D. Electron backscatter diffraction in materials characterization, *Processing and Application of Ceramics 6 [1]*, 2012. s. 1-13.
- [14] ENGLER, O., V. RANDLE. *Introduction to texture analysis, 2nd edition*, New York: Taylor & Francis, 2010. ISBN 978-1-4200-6365-3
- [15] VOLODARSKAJA, A. Využití metody EBSD při studiu struktury moderních kovových materiálů. *Disertační práce*, Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita, 2012.
- [16] RANDLE, V. Electron backscatter diffraction: Strategies for reliable data acquisition and processing, *Materials characterization 60*, 2009. s. 913-922.
- [17] DILLON, S. J., G. S. ROHRER. Characterization of the Grain-Boundary Character and Energy Distributions of Yttria Using Automated Serial Sectioning and EBSD in the FIB, *J. Am. Ceram. Soc. 92 [7]*, 2009. s. 1580-1585.
- [18] MAN, O. Aplikace metody difrakce zpětně odražených elektronů v materiálovém inženýrství, *Disertační práce*, Brno 2010.